

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-18934

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>H 01 L 21/318  
29/784  
29/788  
29/792

識別記号

C

庁内整理番号

6824-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)1月23日

8422-5F  
7514-5F

H 01 L 29/78

3 0 1 G  
3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 昭63-169407

⑰ 出 願 昭63(1988)7月7日

⑱ 発 明 者 堀 隆 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

半導体装置の製造方法

## 2、特許請求の範囲

半導体基板上に形成された熱酸化膜を窒化性ガス雰囲気中で放射加熱による急速加熱により窒化処理し窒化酸化膜を形成した後、不活性ガス雰囲気中で放射加熱による急速加熱により再熱処理することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、微細な電界効果型(以下、MOS型と略す)半導体装置における高品質の絶縁膜の形成方法に関するものである。

## 従来の技術

従来、半導体基板上に形成された熱酸化膜及び窒化酸化膜がMOS型半導体装置のゲート酸化膜及びEEPROM半導体装置のトンネル酸化膜として用いられていた。

発明が解決しようとする課題

微細なMOS型半導体装置において、ホットキャリアにより誘起されるフラットバンド電圧シフト及び界面単位密度の増加による電気的特性の劣化が大きな問題である。また、EEPROM半導体装置においても、絶縁膜に電子または正電荷を注入する書換え動作にともなう、フラットバンド電圧シフト及び界面単位密度の増加量が多いことが問題である。従来の熱酸化膜は、特に、絶縁膜にホットキャリアを注入することにより誘起される界面単位密度の増加量が多いことが問題であった。この界面単位密度の増加量を抑えるなどの目的から、熱酸化膜の代わりに窒化酸化膜を用いることも一部の研究者の間では検討されているが、現時点では充分実用に耐えうるものではない。

そこで、本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたもので、このホットキャリアの注入によるフラットバンド電圧シフト及び界面単位密度の増加の本質的な原因を探究し、新しいアプローチにより、より安定でサブミクロンMOSのゲート絶縁

膜等に応用可能な絶縁膜の製造方法を提供することを目的としている。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、半導体基板上に形成された熱酸化膜を、窒化性ガス雰囲気中で放射加熱による急速加熱を用いて窒化処理し窒化酸化膜を形成した後、不活性雰囲気中で放射加熱による急速加熱を用いて再熱処理することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

#### 作 用

本発明は上記した短時加熱炉を用いて、水素含有量の低い、捕獲電荷密度の少ない再加熱窒化酸化膜を短時に形成できる。また、半導体基板中に形成した不純物の再分布を抑制することができる。

#### 実 施 例

第1図に本発明の一実施例にかかる半導体装置の製造方法を示す。半導体基板1上に熱酸化膜2を形成する。その後、短時加熱炉を用いてアンモニア雰囲気中で短時加熱炉を用いて放射加熱により

減に効果があると考えられる。

第3図にAuger分光法により評価した絶縁膜中の窒素および酸素プロファイルを、950℃で60秒の短時間窒化処理した窒化酸化膜(NO)、及びその窒化酸化膜を種々の再酸化温度で60秒の短時間再酸化処理した再酸化膜について示す。窒化酸化膜(NO)では、表面付近および絶縁膜/半導体基板界面付近に5at%程度の窒化酸化層が形成されている。再酸化温度が高くなるにつれて、表面付近の窒素の量は減少するのに対して、絶縁膜/半導体基板界面付近の窒素プロファイルは殆ど変化せず、再酸化処理に行っても絶縁膜/半導体基板界面付近の窒素は安定であることがわかる。一方、酸素プロファイルから、特に1150℃の再酸化処理により、絶縁膜/半導体基板界面付近に新たな酸化層が形成され、絶縁膜/半導体基板界面が半導体基板側へ移動していることがわかる。

一方、第4図にSIMSにより評価した窒化酸化膜中の水素プロファイルを、950℃及び1150℃

急速加熱することで、窒化酸化膜3を形成する。その後、窒素雰囲気中で短時加熱炉を用いて短時加熱することで、再加熱窒化酸化膜4を形成する。

まず、一般に、窒化処理をおこなった窒化酸化膜、及びその後窒素雰囲気中で短時加熱を行った再酸化窒化酸化膜の絶縁膜系における、ホットキャリアの注入によるフラットバンド電圧シフト及び界面準位密度の増加の本質的な原因を探究した結果について述べる。実験に用いた絶縁膜の厚さは、約8nmである。

第2図にAuger分光法により評価した窒化酸化膜中の窒素プロファイルを、950℃、1050℃、及び1150℃の各温度で120秒の窒化処理した窒化酸化膜について示す。窒化酸化膜では、表面付近および絶縁膜/半導体基板界面付近に窒化酸化層が形成されており、その窒素濃度は窒化温度が高くなるにつれて増加する。このような半導体基板界面付近に形成された窒化酸化層は、絶縁膜に電子を注入した時に誘起される界面準位の低

の各温度で60秒の窒化処理した窒化酸化膜、及び熱酸化膜について示す。窒化温度が高くなるにつれて、その窒化酸化膜中の水素濃度は著しく増加することがわかる。このように、窒化処理によって絶縁膜中に多量の水素が入り込み、これにより電子の捕獲電荷密度が増大するという問題が生ずる。

第5図にSIMSにより評価した絶縁膜中の窒素プロファイルを、950℃で60秒の窒化処理した窒化酸化膜(NO)、及びそのNOを、950℃、1050℃、及び1150℃の各温度で60秒の再酸化処理した再酸化膜について示す。再酸化処理が進むにつれて、絶縁膜中の水素濃度は著しく減少し、やがて熱酸化膜と同程度あるいはそれ以下にまで低くなることがわかる。このように、再酸化処理は絶縁膜中の水素濃度の低減に非常な効果がある。

次に、ホットキャリアの注入によるフラットバンド電圧シフト及び界面準位密度の増加を調べるため、絶縁膜に10mA/cm<sup>2</sup>のトンネル電流を印加

する定電流ストレス法を用いた。この定電流ストレス法による評価とは、一定の時間、定電流ストレスを絶縁膜に印加して誘起された界面単位密度の増加量及びフラットバンド電圧シフトをMOSキャパシタのC-V特性から評価するものである。

第6図に種々の酸化膜、窒化酸化膜及び再酸化膜における0.1クーロン/cm<sup>2</sup>の電子を絶縁膜に注入した時のフラットバンド電圧シフトをSIMSにより評価した絶縁膜中の水素含有量に対してプロットした。酸化膜の場合、著しい界面単位発生のため、負方向のフラットバンド電圧シフトがみられる。また、窒化酸化膜中の水素含有量はかなり大きく、その為、それにより増加した電子の捕獲電荷密度により、正方向のフラットバンド電圧シフトは大きい。一方、再酸化が進むに伴い、フラットバンド電圧シフトは小さくなることがわかる。言い換えれば、窒化処理中に多量に取り込まれた水素は再酸化処理をするにつれ減少し、これに比例してフラットバンド電圧シフトは小さくな

る。窒化処理をするにつれ減少し、これに比例して界面単位密度の増加量は小さくなる。このように、絶縁膜中の水素の存在が界面単位発生に顕著に影響することがわかり、窒化酸化膜を再酸化することは、窒化酸化膜に導入された水素を除去し、界面単位密度の増加量を低減するのに、非常な効果があることがわかる。さらに、界面単位密度の増加量と水素含有量の相関関係が、窒化条件、即ち絶縁膜/半導体界面付近の窒素濃度に大きく依存していることがわかる。絶縁膜/半導体界面付近の窒素濃度は、950℃および1150℃で60秒の窒化処理した窒化膜について、それぞれ5at%および11.5at%である。即ち、絶縁膜/半導体界面付近の窒素濃度が高いほど、界面単位発生をより抑制する効果があることがわかる。このように、界面単位発生には、絶縁膜中の水素の存在による助長効果と絶縁膜/半導体界面の窒化酸化膜による抑制効果の二つが効いていることがわかる。

以上をまとめると、より界面単位密度の増加量

り、さらに、第2図に示される窒化酸化膜/半導体基板界面付近に窒化酸化膜が形成されていることによる界面単位発生の抑制効果が加わり、熱酸化膜に較べて再酸化膜の界面単位密度の増加量及びフラットバンド電圧シフトが低減すると考えられる。このように窒化酸化膜を再酸化することは、窒化酸化膜に導入された水素を除去し、界面単位密度の増加量及びフラットバンド電圧シフトを低減するのに、非常な効果があることがわかる。

第7図に種々の酸化膜、窒化酸化膜及び再酸化膜における0.1クーロン/cm<sup>2</sup>の電子を絶縁膜に注入した時の界面単位密度の増加量をSIMSにより評価した絶縁膜中の水素含有量に対してプロットした。酸化膜の場合、著しい界面単位発生がみられる。また、窒化酸化膜中の水素含有量はかなり大きく、その為、界面単位密度の増加量は大きい。一方、再酸化が進むに伴い、界面単位密度の増加量は小さくなることがわかる。言い換えれば、窒化処理中に多量に取り込まれた水素は再

及びフラットバンド電圧シフトの小さい良好な絶縁膜を得るためには、可能な限り、絶縁膜/半導体界面付近の窒素濃度が高く、かつ水素含有量が少ない二つの条件をかねそなえた絶縁膜を形成すれば良いことがわかる。

しかしながら、一般の酸化雰囲気中での再酸化処理は、第3図からもわかるように、それによって絶縁膜/半導体界面付近の窒素濃度も減少する為、せっかく窒化処理で導入した窒素の、界面単位発生の抑制効果を最大限に利用できない欠点があった。

本発明は、かかる点を鑑みてなされたものであり、上記欠点を解決するため、半導体基板上に形成された熱酸化膜を窒化性雰囲気中で窒化処理し窒化酸化膜を形成し、続いて不活性雰囲気中で再熱処理することとを特徴とする。

第8図にAuger分光法により評価した絶縁膜中の窒素および珪素プロファイルを、950℃で60秒の短時窒化処理した窒化酸化膜(NO)、及びその窒化酸化膜を窒素中1150℃、60秒の短

時間再熱処理した再加熱窒化酸化膜について示す。第3図に示した再酸化窒化酸化膜の絶縁膜／半導体基板界面付近の窒素濃度が窒化酸化膜(NO)に比べかなり減少しているのに対し、再加熱窒化酸化膜の場合は窒素濃度の減少が殆どみられないことがわかる。また、再酸化処理に伴ってみられた絶縁膜厚の増加も、再加熱窒化酸化膜の場合は殆どみられないことがわかる。一方、不活性雰囲気中での再熱処理によっても再酸化処理と同等またはそれ以上に絶縁膜中の水素濃度が著しく減少することが、SIMSによる評価からわかった。本発明は、これらのことを利用したもので、半導体基板上に形成された熱酸化膜を窒化雰囲気中で窒化処理し窒化酸化膜を形成した後、続いて不活性雰囲気中で再熱処理することによって、再酸化処理の場合と比較して絶縁膜／半導体界面の窒素濃度の減少及び絶縁膜厚の増加が殆どみられずかつ絶縁膜中の水素濃度が同等またはそれ以上に低減された絶縁膜を形成する。以上の処理により得られた絶縁膜は、絶縁膜／半導体界面付近の窒素

濃度が高く、かつ水素含有量が少ない二つの条件をかねそなえており、より界面単位密度の増加量及びフラットバンド電圧シフトの小さい良好な特性が期待できる。

このように、本発明にかかる不活性雰囲気中で再熱処理によって、絶縁膜／半導体界面付近の窒素濃度がより高くかつ水素含有量がより少ない条件がみたされ、より低い捕獲電荷密度を有する絶縁膜が得られる。また、絶縁膜が増加しない為、極めて薄い絶縁膜がより安定に形成できる。

#### 発明の効果

以上述べてきたように、本発明によれば、きわめて簡単な製造方法によって、低い捕獲電荷密度を有する絶縁膜が得られ、微細なMOS型半導体装置において、ホットキャリアにより誘起される電気的特性の劣化が著しく抑制され、また、EEPROM半導体装置においても、書き換え可能回数が著しく改善されるなど、実用的にきわめて有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例にかかる半導体装置

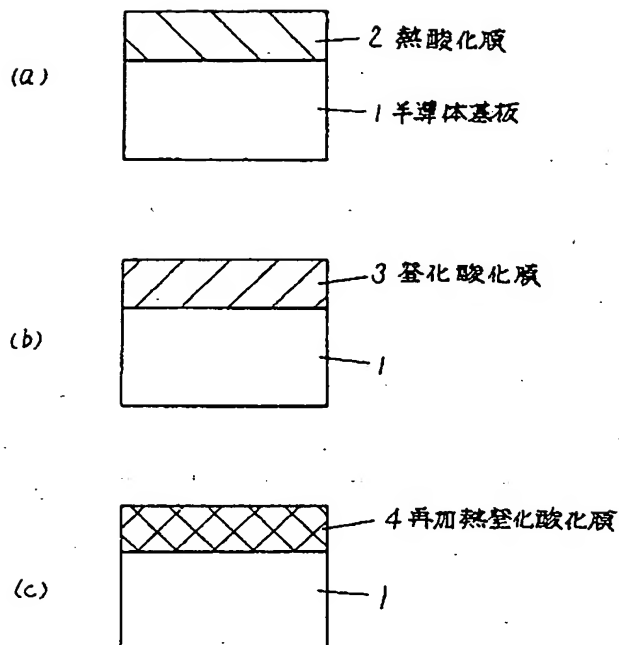
の製造方法の工程概略図、第2図は、Auger分光法により評価した窒化酸化膜中の窒素の分布図、第3図は、Auger分光法により評価した窒化酸化膜及び再酸化窒化酸化膜中の窒素および酸素の分布図、第4図、SIMSにより評価した酸化膜および窒化酸化膜中の水素の分布図、第5図は、SIMSにより評価した窒化酸化膜及び再酸化窒化酸化膜中の水素の分布図、第6図は、種々の窒化酸化膜及び再酸化窒化酸化膜における0.1クーロン/cm<sup>2</sup>の電子絶縁膜に注入した時のフラットバンド電圧シフトをSIMSにより評価した絶縁膜中の水素含有量に対してプロットした特性図、第7図は、種々の窒化酸化膜及び再酸化窒化酸化膜における0.1クーロン/cm<sup>2</sup>の電子を絶縁膜に注入した時の界面単位密度の増加量をSIMSにより評価した絶縁膜中の水素含有量に対してプロットした特性図、第8図は、Auger分光法により評価した窒化酸化膜及び再加熱窒化酸化膜中の窒素および珪素の分布図である。

1……半導体基板、2……熱酸化膜、3……窒

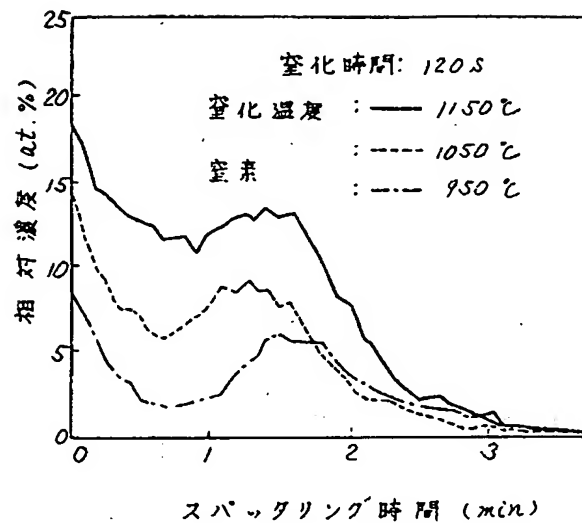
化酸化膜、4……再加熱窒化酸化膜。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

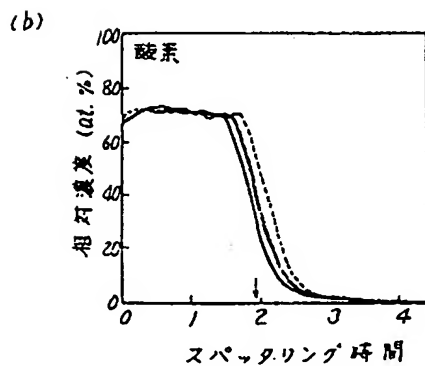
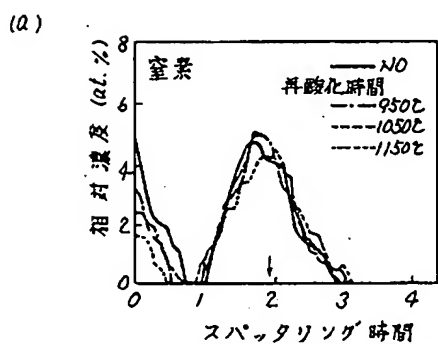
第 1 図



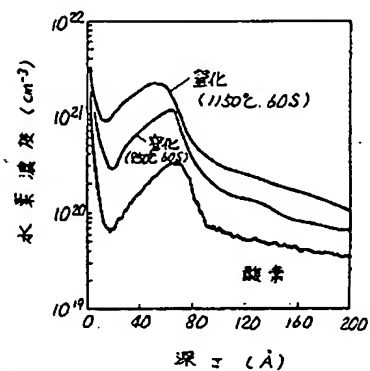
第 2 図



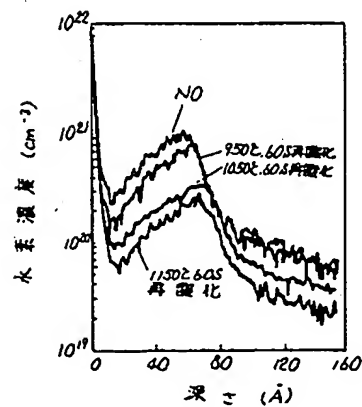
第 3 図



第 4 図

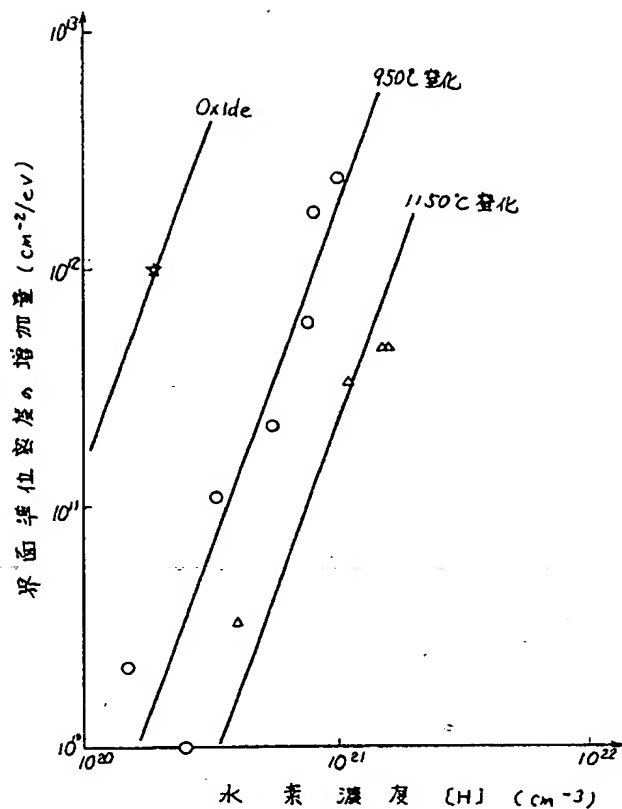
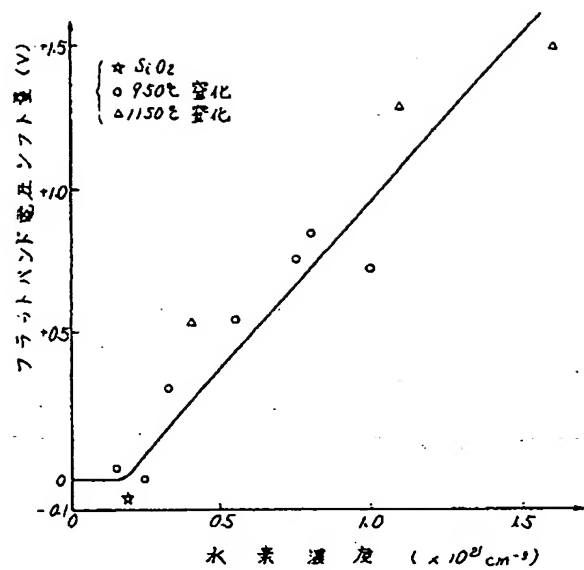


第 5 図



第 7 図

第 6 図



第 8 図

